



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Off nl ungsschrift  
⑩ DE 196 28 357 A 1

⑤1 Int. Cl.<sup>8</sup>:  
**C 01 G 1/00**  
C 01 G 1/12  
C 01 G 41/00  
C 01 G 39/06  
C 01 B 19/00

②1 Aktenzeichen: 196 28 357.4  
②2 Anmeldetag: 13. 7. 96  
④3 Offenlegungstag: 15. 1. 98

16834 U.S.P.T.O.  
10/764436



DE 196 28 357 A 1

⑦1 Anmelder:  
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 76133  
Karlsruhe, DE

⑦2 Erfinder:  
Vollath, Dieter, Prof. Dr., 76297 Stutensee, DE; S ith,  
Bernd, 76149 Karlsruhe, DE; Szabo, Vinga, Dr., 76646  
Bruchsal, DE

⑤6 Entgegenhaltungen:  
DE 38 26 281 A1  
Chem. Abstracts Vol.111, 1989, Nr.88872 g, S.739;  
D.Vollath, K.E.Sickafus: »Synthesis of Nanosized  
Ceramic Oxide Powders by Microave Plasma Re-  
action«, Nanostructured Materials, Vol.1,  
pp.427-437, 1992;  
D.Vollath, K.E.Sickafus: »Synthesis of Ceramic  
Oxide Powders in a Microwave Plasma Device«, J.  
Mater. Res., Vol.8, No.11, pp.2978-2984, 1993;

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zur Herstellung eines nanokristallinen Metallsulfids, Metallselenids oder Metallsulfoselenids

⑤7 Aufgabe der Erfindung ist, ein Verfahren vorzuschlagen,  
bei dem feinteilige pulverförmige, in ebenen Schichten  
kristallisierte Sulfide entstehen. Das Verfahren soll in glei-  
cher Weise feinteilige Metallselenide oder Metallsulfoseleni-  
de liefern. Dies wird erreicht durch ein Verfahren zur  
Herstellung eines nanokristallinen Metallsulfids, Metallselen-  
ids oder Metallsulfoselenids, bei dem eine gasförmige  
Metallverbindung mit Schwefel- und/oder Selenwasserstoff  
in einem Mikrowellenplasma umgesetzt wird.

DE 196 28 357 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 11. 97 702 063/488

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines nanokristallinen Metallsulfids, Metallselenids oder Metallsulfoselenids gemäß dem ersten Patentanspruch.

Sulfide sind technisch wichtig Verbindungen. Von besonderer Bedeutung sind die Sulfide der Metalle der zweiten Nebengruppe, insbesondere von Zink und Cadmium, deren Lumineszenzeigenschaft technisch genutzt wird, sowie die in Schichtstrukturen kristallisierenden Sulfide der sechsten Nebengruppe, insbesondere von Molybdän und Wolfram, die als Schmiermittel herausragende Bedeutung erlangt haben.

Eine weitere in der Technik eingesetzte Verbindungsklasse sind die Selenide oder Sulfoselenide von Metallen, insbesondere der Metalle Zink, Cadmium und Quecksilber, die als Pigmente, Lumineszenz- und Phosphoreszenzstoffe eingesetzt werden.

Die genannten Verbindungen werden als Pulver verwendet oder weiterverarbeitet, wobei die Feinteiligkeit des Pulvers eine wichtige Rolle spielt. Aus den entsprechenden feinteiligen Pulvern lassen sich Schmiermittel für in engem Abstand stehende gegeneinander bewegte Teile bzw. zur gemeinsamen Abscheidung mit Lagermetallen, um zu temperaturbeständigen, selbstschmierenden Lagerwerkstoffen zu kommen, herstellen. Außerdem können lumineszierende, phosphorisierende oder pigmentierte Schichten hergestellt werden, deren Farben mit der Teilchengröße exakt justiert werden kann.

Aus der Veröffentlichung von Y. Feldmann, E. Wassermann, D. J. Srolovitz und R. Tenne: "High-Rate, Gas-Phase Growth of  $\text{MoS}_2$  Nested Inorganic Fullerenes and Nanotubes", Science 276 (1995) 222–225 ist ein Verfahren bekannt, das Sulfide mit einer Teilchengröße von unter etwa 50 nm liefert, wobei die kleinste erzielbare Teilchengröße bei 20 nm liegt. Bei diesem Verfahren werden Molybdänchlorid ( $\text{MOCl}_x$  mit  $x = 3$  bis 5), Molybdänfluorid ( $\text{MoF}_6$ ) oder Molybdänoxid ( $\text{MoO}_3$ ) in einer Gasphasenreaktion bei Temperaturen von 800°C bis 900°C mit Schwefelwasserstoff umgesetzt, wobei Molybdänsulfid ( $\text{MoS}_2$ ) entsteht. Bei den Experimenten wurde ein Trägergas, meist Helium, verwendet. Nach diesem Verfahren entstehen die wissenschaftlich interessanten "anorganischen Fullerene", die eine zwiebelschalenartig aufgebaute Kristallstruktur ("onion crystals") aufweisen. Als Schmierstoff sind diese "Zwiebelkristalle" ungeachtet ihrer chemischen Zusammensetzung ( $\text{MoS}_2$ ) nicht geeignet, weil sie einen kugel- oder röhrenförmigen, jedoch keinen ebenen Schichtaufbau zeigen. Die Schichten lassen sich daher nicht gegeneinander verschieben, wie dies für einen Schmierstoff gefordert wird. Für den technischen Einsatz ist außerdem die hohe Verfahrenstemperatur und die relativ große Teilchengröße nachteilig.

Aufgabe der Erfindung ist, ein Verfahren vorzuschlagen, bei dem feinteilige pulverförmige, in ebenen Schichten kristallisierte Sulfide entstehen. Das Verfahren soll in gleicher Weise die eingangs genannten Metallselenid oder Metallsulfoselenide in feinteiliger Form liefern.

Die Aufgabe wird durch das im ersten Patentanspruch beschriebene Verfahren gelöst. In den weiteren Ansprüchen sind bevorzugte Ausgestaltungen des Verfahrens angegeben.

Als Ausgangsmaterial können prinzipiell alle Metallverbindungen eingesetzt werden, die bei der vorgesehenen Verfahrenstemperatur in den gasförmigen Zustand überführt werden können. Besonders eignen sich metallorganische Verbindungen, insbesondere Metall-Acetylacetonate oder Metallalkoholate, aber auch Metallcarbonyle und Metallchloride. Zur Darstellung von Metallseleniden oder Metallsulfoseleniden kann den Metallverbindungen Selen(IV)-Chlorid zugemischt werden.

Die Metallverbindungen und gegebenenfalls das zugemischte Selen(IV)-Chlorid werden mit gasförmigem Schwefelwasserstoff oder Selenwasserstoff oder deren Mischung umgesetzt. Vorzugsweise liegen diese Reaktanten im Überschuss vor; sie können mit einem Trägergas vermischt werden, wobei das Trägergas vorzugsweise Argon ist.

Erfindungsgemäß wird die Reaktion der gasförmigen Metallverbindung und dem gegebenenfalls zugemischten Selen(IV)-Chlorid mit dem Schwefel- oder Selenwasserstoff in einem Mikrowellenplasma durchgeführt. Das Mikrowellenplasma erlaubt eine gegenüber der eingangs genannten Veröffentlichung von L. Feldmann et al. verminderte Verfahrenstemperatur, weshalb der energetische Aufwand zur Herstellung der Verbindungen geringer ist. Als besonders geeignete Verfahrenstemperatur kommt der Temperaturbereich von 150°C bis 600°C in Betracht. Des weiteren vermeidet die niedriger einstellbare Reaktionstemperatur die Bildung größerer harter Agglomerate.

Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung des Mikrowellenplasmas werden in den Veröffentlichungen von D. Vollath, K. E. Sickafus: "Synthesis of Nanosized Ceramic Oxide Powders by Microwave Plasma Reactions", NANOSTRUCTURED MATERIALS, Vol. 1, pp. 427–437, 1992 und D. Vollath, K. E. Sickafus: "Synthesis of Ceramic Oxide Powders in a Microwave Plasma Device", J. Mater. Res., vol. 8, No. 11, pp. 2978–2984, 1993 eingehend beschrieben. In diesen Veröffentlichungen wird über die Herstellung nanokristalliner Keramikpulver durch Umsetzung von gasförmigen Metallchloriden mit Sauerstoff in einem Mikrowellenplasma berichtet. Als Verfahrenstemperaturen werden 300°C bis 900°C bzw. 450°C bis 850°C angegeben.

Das Reaktionsprodukt des erfindungsgemäßen Verfahrens wird an einer gekühlten Wand des Reaktors aufgefangen. Wird der Schwefelwasserstoff in starkem Überschuss eingesetzt, kann sich während der Umsetzung elementarer Schwefel bilden, der das Reaktionsprodukt verunreinigt. Der Schwefel läßt sich jedoch nach Abschluß der Umsetzung durch Erwärmen der gekühlten Wand auf ca. 150°C abdestillieren.

Die erfindungsgemäß hergestellten Reaktionsprodukte sind nanokristallin. Sie weisen Teilchengrößen von unter 10 nm auf und sind daher für die eingangs genannten Verwendungszwecke in besonderer Weise geeignet.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

## Herstellung von Metallsulfiden

Die Sulfide wurden durch Umsetzung von Molybdänhexacarbonyl  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  oder Wolframcarbonyl  $\text{W}(\text{CO})_6$  mit 1 Vol.-% Schwefelwasserstoff in Argon als Trägergas hergestellt. Die Reaktion fand in einem Mikrowellenplasma statt, das von einem Mikrowellengenerator mit einer Frequenz von 0,915 oder 2,45 GHz in einem Quarzrohr im Hohlraum des Mikrowellengenerators erzeugt wurde. Der Hohlraum des Mikrowellengenerators war Teil eines Mikrowellenleiters für die  $\text{TE}_{10}$ -Mode. Das System wird von einer Kombination aus Kurzschlußschieber und Dreischraubentransformator abgestimmt, so daß zur Zündung des Plasmas eine stehende Welle erhalten wurde. Die Metallocarbonyle wurden außerhalb der Reaktionszone verdampft und vor der Plasmazone, in der sich die Nanopartikel bildeten, dem Trägergas zugemischt.

In einigen Fällen wurde die Umsetzung in einem 0,915 GHz Plasma bei einem Druck von 30 mbar durchgeführt. Die übrigen Umsetzungen wurden in einem 2,45 GHz Plasma bei einem Druck von 10 mbar vorgenommen. Die Reaktionstemperatur wurde auf Werte zwischen 150°C und 580°C eingestellt. Die Durchflußrate des Trägergases mit dem Schwefelwasserstoff wurde bei den niedrigeren Temperaturen so eingestellt, daß die Verweilzeit in der Plasmazone 8 ms betrug. Bei den höheren Temperaturen betrug die Verweilzeit 4 ms.

Die Verwendung des 2,45 GHz Plasmas eröffnet die Möglichkeit zur Erniedrigung der Reaktionstemperaturen. Im Fall des  $\text{MoS}_2$  wurde die Reaktionstemperatur auf 260°C eingestellt; für  $\text{WS}_2$  kann die Reaktionstemperatur auf 160°C gesenkt werden. Generell sind bei 2,45 GHz Reaktionstemperaturen von 150°C bis 350°C möglich, während die höheren Temperaturen des angegebenen Bereichs bei 0,915 GHz benötigt werden. Der Gasdruck beträgt in diesen Fällen 10 mbar und die Verweilzeit in der Plasmazone ungefähr 1,5 bis 2 ms.

In allen Fällen wurde das Reaktionsprodukt auf einer gekühlten Wand gesammelt. Die gekühlte Wand wurde auf Temperaturen von 5°C bis 15°C gehalten. Das Reaktionsprodukt war mit einigen Prozent elementarem Schwefel verunreinigt. Der Schwefel wurde entfernt, indem nach der Umsetzung der Druck unter 1 mbar erniedrigt und die Temperatur auf Werte zwischen 120°C und 140°C eingestellt wurde. Unter diesen Bedingungen konnte der Schwefelanteil selektiv verdampft werden. Die morphologische Charakterisierung wurde mit einem hochauflösenden Elektronenmikroskop vorgenommen.

In der folgenden Tabelle sind die Versuchsparameter zusammengestellt.

Tabelle

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4
Produkt:	$\text{WS}_2$	$\text{MoS}_2$	$\text{WS}_2$	$\text{MoS}_2$
Metallverbindung:	$\text{W}(\text{CO})_6$	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	$\text{W}(\text{CO})_6$	$\text{Mo}(\text{CO})_6$
Mikrowellenfrequenz:	2,45 GHz	2,45 GHz	0,915 GHz	0,915
Reaktand:	1 Vol.-% $\text{H}_2\text{S}$ in Ar	1 Vol.-% $\text{H}_2\text{S}$ in Ar	1 Vol.-% $\text{H}_2\text{S}$ in Ar	1 Vol.-% $\text{H}_2\text{S}$ in Ar
Reaktionsdruck:	10 mbar	10 mbar	30 mbar	30 mbar
Temperatur nach der Plasmazone:	160 °C	260 °C	260 °C	260 °C
Temperatur bei der S-Destillation:	120 °C	120 °C	140 °C	140 °C
Druck bei der S-Destillation:	< 1 mbar	< 1 mbar	< 1 mbar	< 1 mbar
Teilchengröße des Produkts:	4 - 7 nm	5 - 7 nm	4 - 6 nm	5 - 7 nm
Anmerkungen:	ohne Zwiebel-/ Polyeder- Kristalle	wenige Zwiebel- Kristalle	wenige Polyeder- Kristalle	ohne Zwiebel-/ Polyeder- Kristalle

## Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung eines nanokristallinen Metallsulfids, Metallselenids oder Metallsulfoselenids durch Umsetzung einer gasförmigen Metallverbindung mit Schwefel- und/oder Selenwasserstoff in einem Mikrowellenplasma.
- Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die gasförmige Metallverbindung eine metallorganische Verbindung, ein Metallocarbonyl oder ein Metallchlorid darstellt.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem der gasförmigen Metallverbindung Selen(IV)-Chlorid ( $\text{SeCl}_4$ ) zugemischt wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der Schwefel- und/oder Selenwasserstoff im Überschuß eingesetzt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem der Schwefel- und/oder Selenwasserstoff mit Argon als Trägergas vermischt eingesetzt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem die Temperatur während der Umsetzung auf 150°C bis 600°C eingestellt wird.

5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem während der Umsetzung gegebenenfalls entstandener elementarer Schwefel unmittelbar nach Beendigung der Umsetzung durch Abdestillieren unter Vakuum entfernt wird.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65